

STUDI KINETIKA REAKSI ASILASI FENOL DENGAN ASAM SITRAT ANHIDRIDA

Hidayat Akbar Adiansyah^{Alim}, Budi Kamulyan*, Suratmo

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: b_kamul@ub.ac.id

ABSTRAK

Studi kinetika reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida serta mempelajari pengaruh konsentrasi fenol terhadap kinetika reaksinya dari kadar fenol sisa. Asam sitrat anhidrida dibuat dari asam sitrat dengan cara memanaskan pada suhu 170°C dalam reaktor. Reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida dilakukan pada suhu 70°C dengan variasi perbandingan konsentrasi fenol dan waktu reaksi. Perbandingan konsentrasi fenol dengan asam sitrat anhidrida dilakukan pada 3:1 ; 2:1 ; 1:1 dan pada variasi waktu reaksi 30, 60, 90, 120 menit. Kadar fenol sisa dari reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida diidentifikasi dengan menggunakan metode folin – ciocalteu. Identifikasi senyawa dengan menggunakan spektrofotometer FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi dari senyawa fenol, asam sitrat, asam sitrat anhidrida dan senyawa hasil reaksi. Dari hasil percobaan menunjukkan reaksi orde dua. Semakin besar konsentrasi fenol akan meningkatkan kadar fenol sisa dan menurunkan konstanta laju reaksi.

Kata kunci: asam sitrat anhidrida, fenol, reaksi asilasi.

ABSTRACT

Study the reaction kinetics of phenol acylation with citric acid anhydride aims to study the kinetics of the acylation reaction of phenol with citric acid anhydride and study the effect of phenol concentration on the kinetics of the reaction of residual phenol content. Citric acid anhydride is made from citric acid by heating at a temperature of 170°C in the reactor. Acylation reaction of phenol with citric acid anhydride is carried out at 70°C with variation of the concentration ratio of phenol and time reaction. Comparison with the phenol concentration of citric acid anhydride done at 3:1; 2:1; 1:1 and the time variation of 30, 60, 90, 120 min. Residual phenol content of phenol acylation reaction with citric acid anhydride were identified by using the method of folin - ciocalteu. Identification of compounds using FTIR spectrophotometer is used to determine the functional groups of compound phenols, citric acid, citric acid anhydride and compound the product reaction. From the experimental results indicate second-order reaction. The greater phenol concentration will increase the residual phenol content and lower reaction rate constant.

Key words: acylation reactions, citric acid anhydride, phenol.

PENDAHULUAN

Fenol merupakan senyawa alkohol dengan rumus kimia C_6H_5OH dan strukturnya memiliki gugus hidroksil (-OH) yang berikatan dengan cincin fenil. Fenol dapat mengalami reaksi-reaksi melalui gugus (-OH) antara lain nitrasi, sulfonasi, halogenasi, nitrosasi, asilasi dan lain-lain [1]. Reaksi asilasi fenol merupakan studi yang penting dan sering digunakan untuk transformasi senyawa organik karena reaksi memberikan rute yang efisien untuk

melindungi gugus hidroksi, amina, fenolik, dan tiol, tetapi juga menghasilkan intermediet organik yang penting dalam proses sintesis multi-step [2].

Asam sitrat adalah asam organik dengan rumus molekul ($C_6H_8O_7$). Anhidrida asam karboksilat berasal dari dua molekul asam karboksilat dimana molekul H_2O dihilangkan. Di laboratorium untuk membuat anhidrida adalah memanaskan asam karboksilat. Asam anhidrida dapat mengalami reaksi dengan H_2O , alkohol, ammonia dan amina. Reaksi asam anhidrida dengan alkohol akan menghasilkan ester [3].

Pada penelitian yang dilakukan oleh Wijayani [4] dan Apriyanto [5] dilakukan reaksi dengan menggunakan reaksi asam sitrat dengan selulosa *nata de coco* tetapi hasil yang diperoleh yaitu membran *nata de coco* dengan modifikasi crosslink tidak menghasilkan pori yang ditunjukkan pada uji diameter pori. Pada penelitian lain yang dilakukan oleh Nuraingsih dan Irmira [2] digunakan reaksi asilasi fenol dengan asam asetat dengan variasi katalis sehingga diperoleh aktivitas katalis semakin besar dengan urutan $FeCl_3/Al_2O_3 < Al_2O_3 < FeCl_3$, yang ditunjukkan dengan meningkatnya konversi fenol pada kondisi optimum yakni $70\text{ }^{\circ}C$ dan waktu reaksi 120 menit dengan menggunakan berbagai katalis hasil preparasi. Penelitian diatas pada intinya reaksi asilasi antara gugus OH dari selulosa dan gugus karboksilat dari asam asetat atau sitrat. Pada penelitian ini akan dikaji kinetika reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida dengan variasi waktu dan konsentrasi kemudian dilakukan pengamatan mengenai orde reaksinya dan laju reaksi.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks lengkap, reaktor, neraca analitik, spektrofotometer UV-Vis 1601 Shimadzu, spektrofotometer FTIR 8400S Shimadzu dan termokontrol.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Fenol, Asam Sitrat, Reagen *Folin – Ciocalteu*, Na_2CO_3 , dan Akuades.

Pembuatan Asam Sitrat Anhidrida

Asam sitrat anhidrida dibuat dengan menimbang seberat 200 gram asam sitrat kemudian dipanaskan pada suhu $170^{\circ}C$ selama 2 jam dalam reaktor.

Reaksi Asilasi Fenol dengan Asam Sitrat Anhidrida

Fenol direaksikan dengan asam sitrat anhidrida dengan menggunakan metode reaksi fasa padat. Fenol direaksikan dengan menggunakan asam sitrat anhidrida dengan cara direfluks pada suhu 70⁰C. Dilakukan variasi konsentrasi fenol dengan asam sitrat anhidrida dengan perbandingan konsentrasi 1:1 ; 1:2 ; 1:3 dimana berat fenol pada perbandingan konsentrasi 3 , 2, dan 1 seberat 9,4 gram, 6,024 gram dan 3,102 gram serta berat asam sitrat anhidrida seberat 5,742 gram dan diamati pada saat menit ke 30, 60, 90, 120.

Uji Kadar Fenol Sisa dengan Metode *Folin - Ciocalteu*

Pembuatan Kurva Baku Fenol

Larutan fenol 0; 1; 2; 3; 4; 5 ppm ditambahkan 1 mL reagen *folin – ciocalteu* dan dikocok hingga homogen serta didiamkan selama 8 menit. Ke dalam campuran ditambahkan 3 ml Na₂CO₃ 20% dan didiamkan selama 2 jam. Pengukuran serapan dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis 1601 Shimadzu pada panjang gelombang serapan maksimum kemudian dibuat kurva baku hubungan antara konsentrasi fenol sebagai sumbu x dan absorbansi sebagai sumbu y.

Penentuan Kadar Fenol Sisa

Kadar fenol sisa untuk sampel yang berupa hasil reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida dilakukan dengan cara direfluks yaitu hasil refluks dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 100 ml dan ditandabatkan dengan akuades. Kemudian ditambahkan 1 mL reagen *folin – ciocalteu* dan dikocok hingga homogen serta didiamkan selama 8 menit. Ke dalam campuran ditambahkan 3 ml Na₂CO₃20% dan didiamkan selama 2 jam tiap konsentrasi dan pengamatan waktu. Pengukuran serapan dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis 1601 Shimadzu pada panjang gelombang serapan maksimum.

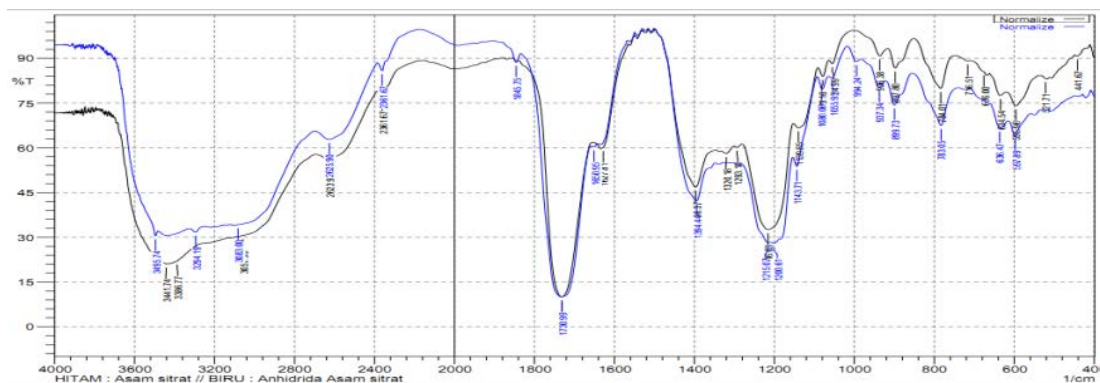
Analisis Spektrofotometer Inframerah

Analisis dengan menggunakan spektrofotometer inframerah 8400S Shimadzu dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi pada fenol, asam sitrat, asam sitrat anhidrida dan hasil reaksi dimana sampel yang akan dianalisis dicampurkan dengan pelet KBr yang digerus dengan mortar agat dan dipress sehingga dihasilkan lempeng yang transparan kemudian dianalisis dengan spektrofotometer inframerah.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Asam Sitrat Anhidrida

Pemanasan asam sitrat pada suhu 170°C selama 2 jam dalam reaktor berfungsi untuk membuat asam sitrat menjadi anhidrida. Asam anhidrida mempunyai dua molekul karboksilat dan pada saat pemanasan 170°C asam sitrat akan terurai dengan melepaskan H_2O [6]. Spektrum FTIR asam sitrat dan asam sitrat anhidrida ditunjukkan oleh gambar 1.



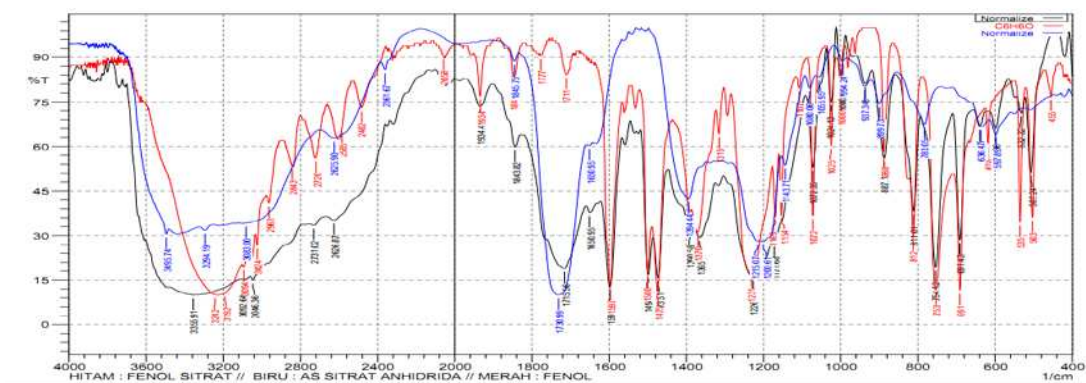
Gambar 1. Perbandingan spektrum FTIR asam sitrat (hitam) dan dan asam sitrat anhidrida (biru)

Pada kedua spektum diperoleh nilai transmitasi dari asam karboksilat berkurang pada panjang gelombang $3495\text{--}3057\text{ cm}^{-1}$, pada panjang gelombang 1845 cm^{-1} merupakan vibrasi $\text{C}=\text{O}$ anhidrida strech tetapi serapannya sangat kecil [7].

Reaksi Asilasi Fenol dengan Asam Sitrat Anhidrida

Asam sitrat anhidrida yang telah terbentuk kemudian direaksikan dengan fenol dengan menggunakan metode reaksi fasa padat. Reaksi fasa padat antara fenol dengan asam sitrat dilakukan dalam bentuk padatan dengan bantuan seperangkat alat refluks yang kemudian di kondisikan pada suhu 70°C . Reaksi asilasi antara asam sitrat anhidrida dan fenol menghasilkan ester [3].

Ester hasil reaksi kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dan digabungkan dengan fenol dan asam sitrat anhidrida yang ditunjukkan oleh gambar 2.



Gambar 2. Perbandingan spektrum fenol (merah), asam sitrat anhidrida (biru) dan produk reaksi (hitam)

Pada gambar 2 diperoleh informasi serapan produk reaksi dan pada asam sitrat anhidrida pada panjang gelombang $3355\text{--}3045\text{ cm}^{-1}$ terdapat serapan pada range sama yaitu serapan gugus OH asam karboksilat. Serapan produk reaksi pada panjang gelombang 1730 cm^{-1} terdapat serapan C=O ester dan serapan pada asam sitrat anhidrida terdapat serapan 1715 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus C=O asam karboksilat dari data ini dapat diperoleh kesimpulan perubahan dari C=O karboksilat menjadi C=O ester. Pada serapan produk reaksi dan fenol pada panjang gelombang 1500 cm^{-1} dan 1475 cm^{-1} terdapat serapan pada range yang sama yaitu pada yang merupakan serapan vibrasi dari gugus C=C benzena. Pada spektrum produk reaksi dan fenol pada panjang gelombang 754 cm^{-1} dan 691 cm^{-1} terdapat serapan pada range yang sama yaitu serapan vibrasi dari aromatis monosubstitusi [7].

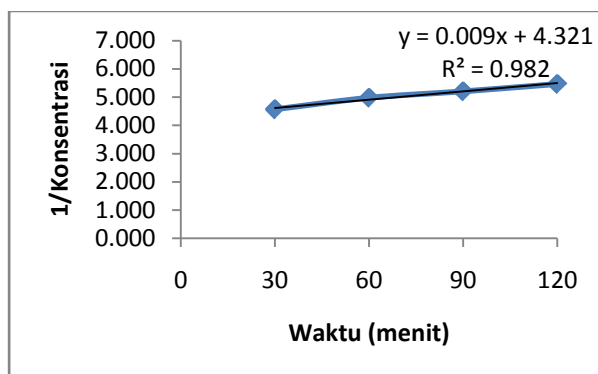
Kinetika Reaksi Asilasi Fenol dengan Asam Sitrat Anhidrida

Orde reaksi

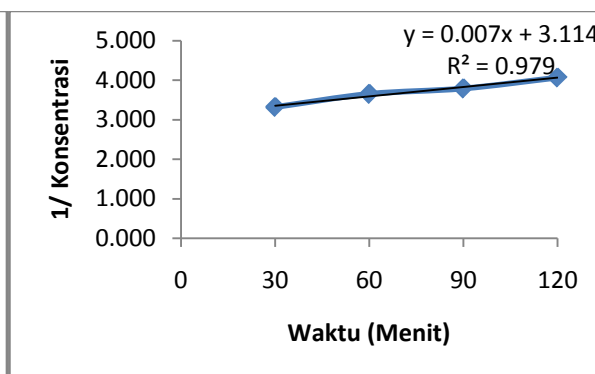
Orde reaksi dari reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida diperoleh dari kadar fenol sisa dengan menggunakan spektrofotometer Uv-Vis dengan panjang gelombang maksimum sebesar 744 nm.

Panjang gelombang maksimum digunakan untuk menentukan nilai absorbansi pada larutan baku fenol 0, 1, 2, 3, 4, 5 ppm yang kemudian diplotkan dalam grafik hubungan antara absorbansi dan konsentrasi dan diperoleh persamaan $y = 0,0929x$ dengan nilai $R^2 = 0,9938$. Nilai persamaan kurva baku fenol digunakan sebagai penentuan kadar fenol sisa pada reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida pada tiap konsentrasi dan waktu sehingga diperoleh nilai konsentrasi pada tiap sampel.

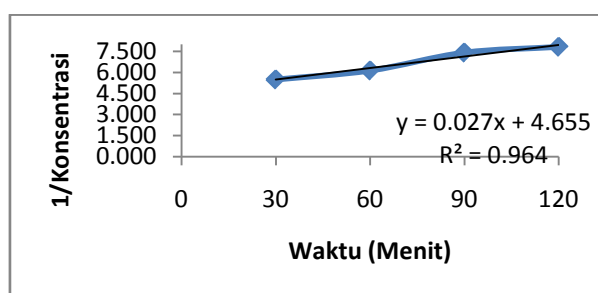
Dari data konsentrasi pada tiap konsentrasi ini kemudian diplotkan dalam grafik hubungan antara waktu dan $1/\text{konsentrasi}$ sehingga diperoleh nilai reaksi orde 2 [8]. Dari orde reaksi pada tiap sampel fenol : asam sitrat anhidrida 3:1 ; 2:1 ; dan 1:1 diperoleh reaksi orde dua yang ditunjukkan oleh gambar 3,4,5.



Gambar 3. Grafik Orde 2 fenol :
asam sitrat anhidrida 3:1



Gambar 4. Grafik Orde 2 fenol :
asam sitrat anhidrida 2:1



Gambar 5. Grafik Orde 2 fenol : asam sitrat anhidrida 1:1

Pada grafik tiap konsentrasi fenol : asam sitrat anhidrida menunjukkan reaksi orde 2 dimana nilai slope dan intersep bernilai positif dengan nilai R^2 mendekati 1 [8,9].

Laju Reaksi

Laju Reaksi antara fenol dengan asam sitrat anhidrida dilakukan dengan melihat konstanta laju reaksi (k) dimana nilai k diperoleh dari nilai slope dari grafik orde reaksi [8]. Semakin besar nilai dari konstanta laju reaksi menunjukkan semakin besar nilai laju reaksinya. Nilai k yang dimiliki oleh Fenol : asam sitrat anhidrida dengan perbandingan 1:1 ; 2:1 dan 3:1 adalah sebagai berikut 0,0274 ; 0,0098; 0,0079. Dari nilai slope dapat diketahui bahwa konstanta laju reaksi menurun dengan meningkatnya konsentrasi fenol.

KESIMPULAN

Orde reaksi asilasi fenol dengan asam sitrat anhidrida pada konsentrasi 3:1 ; 2:1 ; 1:1 merupakan reaksi orde dua. Semakin besar konsentrasi fenol terhadap reaksi asilasi fenol

dengan asam sitrat anhidrida akan meningkatkan kadar fenol sisa dan menurunkan konstanta laju reaksi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Staf pengajar dan karyawan jurusan kimia serta kedua orang tua penulis yang selalu memberikan ilmu, doa, semangat, dan dukungan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Ullmann's, 2003, **Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, vol.13**, Wiley-vch Inc. , British, page 467-511
2. Nuraningsih dan Irmine K. M., 2007, **Aktivitas dan Selektivitas Katalis FeCl_3 , Al_2O_3 Dan $\text{FeCl}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ Pada Reaksi Asilasi Fenol**, Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya Akta Kimindo Vol. 3 No. 1 Oktober 2007 : 49 – 54
3. Fessenden R.J dan J.S. Fessenden, alih bahasa Sukmariah Maun, Kamianti Anas, dan Tilda S. Sally, 2010, **Dasar-Dasar Kimia Organik**, Binarupa Aksara Publisher, Tangerang halaman 476-479
4. Wijayani, F., 2012, **Studi Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat pada Proses Crosslink Nata de Coco**, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA Univ. Brawijaya, Malang
5. Apriyanto, R., 2012, **Studi Modifikasi Membran Nata de Cocodengan Metode Ikatan Silang untuk Proses Ultrafiltrasi**, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA Univ. Brawijaya, Malang
6. Denisov, E.T., O.M. Sarkisov, G.I. Likhtenshtein, 2003, **Chemical Kinetics Fundamentals and New Developments**, Copyright Clearance Center, Inc., 222 Rosewood Drive, Danvers. MA 01 923, USA page 3-4
7. Pavia, P. L, 2002, **Introduction to Spectroscopy 4th Edition**, Sounders Collage, New York
8. Robson, M. W, 2004, **An Introduction to Chemical Kinetics**, John an Wiley & Sons, Ltd, England pages 62-70
9. Fatimah, I, 2013, **Kinetika Kimia**, Graha Ilmu, Yogyakarta halaman 46-49